

Partial English Translation of JP-A 50-15115

Part A (Page 14)

What is claimed is:

1. A display or recording apparatus, characterized in that to a mixed multi-particle dispersion system including particles which migrate in mutually opposite directions by an electric field, an electric field is applied in a direction perpendicular to a layer surface of the dispersion system, so that certain particles thereof are optically masked and an optical reflective characteristic of the dispersion system is changed.

⑨ Int. Cl.².

G 09 F 9/00//
H 04 N 5/66
G 03 G 17/00
G 02 B 27/02
G 01 D 7/00
G 01 R 19/16
G 01 J 1/42

⑩ 日本分類

101 E 9
97(5) F 0
101 E 5
101 J 4
103 K 0
104 G 0
105 A 4
110 B 7
111 F 1

⑪ 日本国特許庁

⑫ 特許出願公告

昭50-15115

特 許 公 報

⑬ 公告 昭和50年(1975)6月2日

庁内整理番号 6376-54

発明の数 1

(全 17 頁)

1

⑭ 表示あるいは記録装置

⑮ 特 願 昭44-31598

⑯ 出 願 昭44(1969)4月23日

⑰ 発 明 者 太田勲夫

門真市大字門真1006 松下電器
産業株式会社内

⑱ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006

⑲ 代 理 人 弁理士 森本義弘

図面の簡単な説明

図面第1図乃至第7図は本発明の実施例を示す説明図である。

発明の詳細な説明

本発明は光学的特性と荷電極性の異なる粒子を含む混合多粒子分散系における電気泳動現象を利用した新規な表示或は記録装置に関するものである。そして本発明は次のような特徴を有する表示あるいは記録装置の実現を可能ならしめんとするものである。すなわち

- 奥行を必要としない、平板薄型表示装置。
- 電界によつて明度、色相、彩度などを可変にできる表示あるいは記録装置。
- 電界あるいは荷電粒子線像を入力として表示した明度、色相、彩度あるいは画像を一時的にか又は長期に渡つて保持、記憶することのできる映像蓄積あるいは記録装置。
- 記憶表示された明度、色相、彩度あるいは画像を必要に応じて自由に消去し、再び使用することのできる可逆的表示装置。
- 表示、消去に当つてたいして電力を消耗しない非常に高効率の表示装置。
- 静止画像のみならず、動画像をも表示しうる連続表示装置。
- 自黒像のみならず、色彩像も形成できる表示あるいは記録装置。

2

○物体表面の電界分布あるいは電界の強弱を、直接可視化しうる表示装置。

従来、電界によつて、固体の光透過率、反射率、色調に変化を生じる現象としてフランツケルディンシュ効果が知られているが、相当強電場においても、吸収端の移動はわずかで、透過率、反射率、色調を大きくかえることは困難であり、大型のものも作り難いため実用化が望めない。

一方、輻射線、荷電粒子線などの照射によつて濃淡や色調に可逆的变化を生ずるものとして、フォトクロミズムを示す物質が代表的であり、多数の有機物、ガラスその他種々の無機物が知られているが、多くのものは、濃淡あるいは色調に変化を起こすには、紫外光あるいはこれより短波長の輻射線を必要とすることや、一般に効率が低いことと画像の保存性に欠点があること、などのために一部の用途に実用化されているにすぎない。一方従来の電氣的表示装置としては、高速性、走査の容易さ、などの点でブラウン管が広く用いられているが、奥行が深いこと、大型のものが作り難いこと、高電圧を必要とすることなどの欠点があり、能率のよい平板型表示装置の開発が望まれている。平板型電気表示装置としては従来から、エレクトロルネンセンス板や、発光ダイオード、電球、プラズマセルなどのアレイのような自己発光型のものが利用されているが、いずれも発光能率、寿命コストなどの点で広く実用化されるまでには至っていない。又、これらのものは電圧によつて直接色調を可変にするということとはできず、又、単独では画像の蓄積あるいは記録という用途には使用できない。

又、液晶体は、電圧によつて分子の配列をかえ入射光の散乱性、偏光性、色などに変化を生じるものであり、濃淡や色調を電圧によつて可変にできる薄型表示装置として有望視されている。しかし未だ十分特性のよいものが見出されていないため広く実用化されるには到っていない。

3

一方、油や熱可塑性物質の変形を利用した表示装置もいくつか報告されている。これらは、直接電気力により、あるいは光導電現象と組合せて媒体表面上に凹凸あるいはしわのような変形をおこし、光の透過ないし反射特性に変化を生じさせるもので、たとえばアイドフオールのように通常はレンズを用いてスクリーン上に拡大投写して表示するのに利用されている。これらは可逆的であり、又熱可塑性物質を用いたものでは記録も可能なこと、拡大投写することにより大型表示が可能なこと、などの特徴を有するが、コントラストの高い表示をうるには、シュリーレン光学系を要することや、直接色調をかえるということができないなどの欠点がある。

本発明が利用しようとする電気泳動現象は、1809年にReussにより見出されたものであり、その後工業的には金属上に有機あるいは無機の絶縁物コーティングをほどこすことや、電着塗装、あるいは静電映像の現象などにこの現象が利用されてきた。

特に、異極性粒子分散系を静電映像の現象あるいは印刷に使用する試みは、たとえば、米国特許第3010842号あるいは米国特許第3145156号、第3409528号などに述べられている。

前者は、異極性粒子を潜像電荷のある所とない所へ同時に付着させることが目的であり、後者は適宜ちがつた色で印刷して同時に複数枚の印刷を行なったり二色あるいは多色印刷を行なうものでいずれも同一面上の印刷という点では共通し、印刷されたものに目的があるが、分散系自体の明度、色相、彩度などの外見的变化には何らの考慮も払われていない。

本発明は光学的反射特性が異なりかつ荷電極性の異なる多粒子分散系に電界を作用させることにより、分散系の光学的反射特性の変化を表示あるいは記録に利用するところに特徴を有している。以下図面に従って説明するが、図面中の素子の寸法形状は実際の寸法でもなければ実際の寸法に比例しているものでもない、それらは理解を容易にするために適宜上誇張されている。

本発明の基本的な構成は、第1図に示されている。第1図aにおいて光学的反射特性が異なり、かつ、荷電極性の異なる微粒子群A、Bが、液体媒体1中に分散された分散系2がガラスあるいはブラ

4

スチックなどの透明基板3、3'に酸化スズ、ヨウ化銅、あるいは金属蒸着膜などの透明導電膜4、4'を設けた透明電極対5、5'の間にはさまれている。透明導電膜4、4'には、極性を切換えられるスイッチ6を経て電源7より電圧を印加できるようになっている。スイッチ6を開いた状態では、微粒子群A、Bは、液体媒体1中に一様に混合分散しているため透明電極5あるいは5'を通してこの分散系をながめると、A、B粒子が均一に混合された混合色を示す。仮に粒子Aが白色で正荷電、粒子Bが黒色で負荷電であり、光源8に白色光を用いて電極5、5'を照らすと分散系2はいずれの電極5又は5'の方向からみても灰色にみえる。今スイッチ6を閉じ、分散系中に一方向の電界を印加すると、A、B粒子群はそれぞれ逆方向に電極の方向に向って電気泳動する。正荷電性である粒子Aは陰極に向って移動し、負荷電性である粒子Bは、陽極に向って電気泳動する。しばらく電界を印加した後の様子を第1図bに示す。

第1図bから明らかな通り、粒子A、Bは、分散系中で電圧印加前とは全く異なつた分布をとり、粒子A、Bの各層が形成され、各層は他の層を完全又は不完全に隠すから、電極の方向からながめるとき、電界印加前とは明度が異なつてみえる(なお以下、照明光源は図示しない)。白色の粒子Aが付着ないし、接近している陰極4'を通してみると白色にみえ、黒色の粒子Bが付着ないし、接近している陽極4を通してみると黒色にみえる。粒子A群あるいは粒子B群がそれぞれ他を完全には隠していない時には、その隠すの程度に応じた灰色にみえる。すなわち電界を印加した時の分散系の反射光とは主として電極上又は電極近傍に集積した一方の粒子層からの反射光とこの粒子層フィルタを通して分散系さらには他方の電極上の粒子層から反射されて出てくる光からなり、電極上に集積する一方の粒子量によつて連続的に反射特性を変化できることになる。この状態でスイッチ6を用いて、先とは極性を反転した電圧を印加すると、粒子ははじめとは逆方向に移動し、黒色にみえていた所が白色に、白色にみえていた所が黒色にかわる。すなわち、一方の極性の粒子として白色、他方の極性の粒子として黒色粒子を選べば、電圧によつて白黒の明度を変化しうることになる。又、たとえば一方の極性

5

の粒子として無彩色粒子を選び、他方の極性の粒子として有彩色粒子を選べば、印加電圧によつて、色の彩度（鮮かさ、飽和度）をゼロからその有彩色粒子の彩度まで連続的に変化できることになる。この場合、無彩色粒子と有彩色粒子の明度が異な

つていれば、明度も共に変化することになる。色相が異なり、かつ荷電極性の異なる2種の粒子を混合した場合には、それらの種々の割合の混合色からそれぞれの粒子の色相まで連続的に色相を変化させることができる。たとえば一方の極性の粒子として黄色、他方の極性の粒子として青緑色のものを選べば混合色は緑色をなすから黄-緑-青緑の色相範囲に渡つて色相を連続的に変化させることができる。この時明度、彩度も併つて変化する場合もある。

以上によつて色の三属性である、明度、色相、彩度が電界によつて可変にできることになる。微粒子の分散している分散系の色調は粒子の屈折率、吸収特性、大きさ、形などの光学特性をはじめ、分散媒の屈折率、吸収特性、下地の反射特性、粒子の分散状態、照明光源などによつて決まる。以下色調という言葉は便宜上色相、彩度の総称として使用する。特に粒子がコロイド状である場合、分散系の色調は、粒径によつて微妙に変化し、いわゆるコロイド色を示し、特に粒径がそろつてい

れば、散乱光の色は方向によつても異なつてくることがある。異なつた粒子が混在している混合系の色調もはなはだ微妙であり、上にのべたもの以外に、各粒子の混合比、分散状態、分布状態などに依存する。

一般的にいつて、異なつた色粒子が均一に混合分散している分散系の色調は、塗料、印刷インキ、絵具などの混色で知られる様に、基本的には減法混色と考えられる。

本発明はほぼ均一に混合された2種以上の粒子

6

性が隔つてゐることは勿論、不透明性のいんべい力の高い分散系が好ましいという事になる。

ただし、光の波長以下の微細な粒子が分散している比較的透明性のコロイド分散系であつても、これらの微細な粒子が電極上に稠密に付着して充てん層を形成し、他を十分にいんべいするだけの不透明性になれば、本発明の目的に有効に利用できることは言うまでもない。ここにいういんべい力とは、単位量の粒子が下地をかくす能力である。屈折率と吸収特性の等しい粒子からなる分散系のいんべい力は粒子の大きさならびに粒子と分散媒の屈折率のちがいに依存する。粒子と分散媒の屈折率が等しい場合には、分散系は透明であり、両者の屈折率の比が大きい程、反射や散乱が顕著となりいんべい力は高い。一方、粒子の大きさに關しては、粒径が小さくなるにつれていんべい力は高まり、可視部の波長と同程度の粒径のとき大きないんべい力を示す。勿論いんべい力は光の波長ならびに粒子と分散媒との屈折率によるが、一般的に言つて粒子の大きさが波長の約半分のときいんべい力は最大になる。たとえば二酸化チタン粒子では粒径がほぼ0.3 μ のとき可視光に対するいんべい力が最も高くなることが知られている。

粒子の大きさが光の波長の半分よりさらに小さくなるにつれていんべい力は低下する。

従つて、短時間であるいはわずかの電力で、反射特性を大きく変化させたい場合には、いんべい力の高い分散系あるいは、電極に付着した時、いんべい力の高い膜を形成する分散系を使用すべきであるし、明度、色相、彩度などをゆつくりと変化させる場合あるいは、微妙な色又は明度変化を達成したい場合には、半透明性の粒子も使用できる。

粒子の光学的特性とは、屈折率、吸収特性ならびに大きさや形などの形状をいう。本発明において便宜上くり返し使用される粒子の色（あるいは反射特性）という表現は、分散系（粒子層も勿論分散系である）のように多数の粒子からなる粒子群の反射特性を意味している。粒子群に光が入射した時は、反射、屈折、吸収、透過、散乱などの光学現象が生じる。粒子群の反射特性とは、①粒子群の外表面から直接反射してくる光、②粒子群の中を反射、屈折、吸収、透過、散乱などをくり返して後拡散反射して出てくる光、などからなり、

7

金属などの吸収体では④の粒子の外表面からの反射光は選択的であるが、顔料など一般の透明性粒子からなる粒子層の反射特性は主として③の粒子の分光透過特性によつて決まるものである。

電界を印加した時の反射特性の変化の度合は、上に述べた様に粒子の光学的な性質の他、分散媒中の粒子の電気的な性質や粒子の混合比なども併せて考えなければならない。

液体中に分散された固体、液体あるいはガス微粒子は、電離したり、液体中のイオンや極性分子を吸着することにより一般に荷電し粒子とそのまわりの液体との間には電気二重層が形成されていると考えられている。この電気二重層の実効的な電位は通常、ゼータ電位とよばれ、分散された粒子の荷電量、分散の安定性、電気泳動速度などはこれと関係している。荷電を有する粒子が電界からうける力と、粒子が液体中を泳動する際に液の粘性からうける抵抗力を考慮して、粒子の電気泳動速度(u)とゼータ電位(ζ)の間には一般に次の関係式が導かれている。

$$u = \frac{\epsilon \cdot \zeta}{4 \pi \eta} \cdot E$$

ここに、 ϵ は分散媒の誘電率、 η は分散媒の粘度、 E は粒子に作用する電界、 π は常数である。

分散されている粒子のゼータ電位は通常10～60 mV大きいもので0.2ボルト位が報告されている。

ゼータ電位が等しければ、誘電率が大きく粘度の小さい分散媒を使用し、強い電界を作用させれば粒子の速度は早いから高速表示に適する。ゼータ電位が正、すなわち正の荷電を有する粒子は陽極から陰極に向つて電気泳動し、ゼータ電位が負すなわち負の荷電を有する粒子は、陰極から陽極に向つて電気泳動する。従つて液体中に分散されている粒子がいずれの荷電を有するかは、電気泳動によつて粒子の移動する方向を知ればよい。

分散された粒子がいずれの荷電を有するかは、液体と粒子の性質に依存する。

本発明の表示あるいは記録装置に使用する粒子としては、古くから知られているコロイド粒子は勿論のこと、多数の有機、無機顔料、染料、金属粉、ガラス粉、樹脂、ゴム、その他白色、黒色あ

8

るいは着色した微粒子などの中から、明度、色調荷電符号などを選択すれば無数の組合せのものが使用できる。単に粒子を液体中に分散するだけでなく、種々の無色あるいは着色塗料、絵具、インキ、潤滑油など微粒子の分散された形で市販されているペーストを組合せて、直接にあるいは適当な溶媒で希釈して使用することも極めて有効である。ここにいう粒子とは、単に固体粒子のみをさすものではなく、分散媒と相溶しない無色あるいは着色した液体粒子、又はガス粒子であつてもよいことは言うまでもない。液体中に液体粒子の分散している系は一般にエマルジョンとよばれ、液体の中に微細な気泡が分散している系は気泡ゾルと言われる。気泡は勿論のこと、無色の液体粒子であつても、先述した通り、それらの粒子の屈折率が分散媒の屈折率と異なれば光は粒子と液の界面で散乱反射されるため、十分ないんべい力を示す。従つて電気泳動粒子のうちの1種類のものとしては、上述のような液体粒や気泡でも使用できるものである。

本発明の表示あるいは記録装置に使用する分散系の溶媒としては、電着塗装あるいは静電映像用液体现像剤に用いられている溶媒は勿論のこと、その他の多数の液体が使用できる。すなわち、水をはじめ、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒、アミルアセテート、ジエチルカーボネートなどのエステル類、ターペンチンなどのテルペン類、石油類などの脂肪族系炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、四塩化炭素、トリクレン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタンなどのハロゲン化炭化水素、あるいは、植物性、動物性、鉱物性又は合成の乾性油、半乾性油、不乾性油など種々の油、すなわちシリコン油、流動パラフィン、塩化ジフェニル、脱水ヒマシ油、アルキド油、鉱油、アマニ油、大豆油、桐油、エノ油、オリーブ油、テレピン油、ロジン油、魚油やドライヤーを溶解したり、加熱処理されたボイル油、スタンド油など、あるいは植物油などの主成分であるオレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの有機酸も有効に使用できる。これらの分散媒は単独あるいは適宜混合して使用される。

本発明の表示あるいは記録装置に使用する分散媒は、常温で液体であるものは勿論であるが、これに限定されるものではない。すなわち常温では固体であつても加熱あるいは溶剤などで軟化できる樹脂、ゴム、密ロウ、植物ロウ、鉱物ロウ（パラフィン）などのロウ類、合成ワックス類などは電気泳動を行なうときのみ、加熱その他の方法で軟化させれば、可逆の用途にも有効に利用されるが、特に表示像を記録する目的に適している。常温で液体であるが、加熱、酸化、放射線の照射、硬化剤との反応などによつて硬化せしめる樹脂や油などを分散媒に利用することも、表示像を記録する目的には特に適している。

水中で正の荷電を有するコロイド粒子としては、鉛、ビスマスなどの金属、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、水酸化クロムなどの金属水酸化物、炭酸バリウム、酸化トリウム、酸化ジルコニウム、メチレンブルー、マラカイトグリーン、ビスマルクブラウンその他の塩基性染料などが知られ、水中で負荷電を有するコロイド粒子としては、金、銀、白金などの金属、炭素、イオウ、セレン、テルルなどの元素、三硫化ヒ素、三硫化アンチモン、硫化鉛、硫化銅、硫化水銀などの硫化物、五酸化バナジウム、二酸化チタン、粘土、ガラス粉、石英粉、紺青、アニリンブルー、エオシン、ナフトールエロー、コンゴレッドなどの酸性染料、ゼラチン、デンプン、多くのゴム類、樹脂類などが知られている。しかし粒子のゼータ電位や、荷電極性などは、分散媒のpHなどによつても大いに変わるから、これらは固定したものと考えるべきではない。

本発明の表示あるいは記録装置の分散系に使用される着色粒子としては、その他多数の有機、無機顔料が適する。たとえば、

白色粒子としては、アナターゼ型及びルチル型二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、リトボン、二酸化ケイ素、チタン酸バリウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルクなど。

黒色粒子としては、カーボンブラック、グラフアイト、黒色酸化鉄、アイボリーブラック、二酸化クロムなど。

赤色粒子としては、レーキレッドC、リゾールレッド、ブリリアントカルミン6B、ウオッチングレッドなどのアゾレーキ系、パーマネントレッド

4R、ベンジジンレッドなどの不溶性アゾ系、酸化鉄、硫化アンチモン、セレン化カドミウム、鉛丹。

茶色粒子としては、トルイジンマルーンなどのナフトールAS系、インダンスレンレッドバイオレットRHのようなスレン系、パーントアンバー、酸化鉄など。

橙色粒子としては、ベンジジンオレンジなどの不溶性アゾ系、パーミリオンなど。

黄色粒子としては、ベンジジンエロー、ハンザエローなどの不溶性アゾ系、インダンスレンエローGのようなスレン系、黄鉛、カドミウムエロー、カドミウムリトボン、ジंकクロメートなど。

緑色粒子としては、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンレーキ、ナフトールグリーン、エメラルドグリーン、ビリデリアン、コバルトグリーン、酸化クロムなど。

青色粒子としては、フタロシアニンブルー、スカイブルー、インダンスレンブルー、紺青、群青コバルトブルー、セルリアンブルー、ハイドランジャーブルーなど。

紫色粒子としては、ファーストバイオレット、メチルバイオレットレーキ、インジゴ、ミネラルバイオレット、コバルト紫などが代表的である。一方アルミ、銅、しんちゆうなどの金属粉顔料も有用である。

分散された微粒子が液体中でいかなる荷電極性を有するかは、粒子と液体との性質によつて決るが、粒子と液体以外に何らかの添加物、すなわち電解質、界面活性剤、金属石ケン、樹脂、ゴム、油などを液体中に添加すると、粒子の荷電極性、ゼータ電位の大きさ、粒子の分散性などが顕著に影響をうけることも又よく知られている。一方、分散する粒子自体をあらかじめ界面活性剤、樹脂、ワニス、ゴムなどで処理したり、これらのもので粒子のまわりを被覆すると、分散した粒子の荷電極性、ゼータ電位の大きさ、分散性などが顕著に影響されることも知られている。

本発明の表示装置に使用する分散系は、明度、色調などの異なる粒子を適当な溶媒に単に混合分散したものも勿論使用できるが、それぞれの色調あるいは明度の顔料、染料、その他の微粉末を適当な樹脂、ゴム、界面活性剤、金属石けんなどで処理したり、分散媒中に、界面活性剤、金属石けん

11

樹脂、ワニス、ゴム、油、コンパウンドなどの荷電制御剤、分散剤、湿潤剤、安定剤などを添加した方がさらに好ましい特性を示すことも解つた。特に、微粒子を溶媒に単に分散しただけでは、微粒子と溶媒との関係によつて粒子の荷電極性が決められてしまい、好ましい荷電極性と光学的特性をもつた微粒子の組合せを選択する上において制限をうける。又、単に微粒子を溶媒に分散しただけでは、粒子を均一安定な状態で長時間分散を果たすことが困難な場合も多く、単に溶媒に分散しただけでは、粒子の荷電が統一されていなかったり荷電量が不十分であつたり、良好な分散状態を維持できない粒子については、界面活性剤、金属石けん、樹脂、ゴム、油、ワニスなどの荷電制御剤、分散剤、湿潤剤、安定剤を使用することが望ましい。これらの制御剤は、溶媒に溶解して使用するものや、一部は溶媒に溶解するが大部分は粒子のまわりをとりまいてゐるもの、殆ど溶媒に溶解せず粒子のまわりを被覆しているものなど、又は単一の粒子のまわりを被覆しているのではなく、20 使用する溶媒中で、正あるいは負に荷電する樹脂、ゴム、ガラスなどを染料や顔料などで着色し微粒子化した粒子あるいは、二酸化チタンや酸化亜鉛のような白色顔料を、種々の染料で、着色したり着色した樹脂の中にこれらの白色顔料を埋め込んだ着色微粒子など種々の形式で使用される。粒子を制御剤で被覆してしまうと、粒子の荷電極性は主として制御剤によつて決められるから、必要とする明度あるいは色調の粒子を希望する荷電極性に揃えるのに都合がよい。

制御剤、分散剤などを溶媒に溶解して使用するものでは、同一の制御剤が、一方の粒子は正荷電性に統一し、他方の粒子は負荷電性に統一し、かつこの混合系の分散の安定化に役立つようなものも勿論都合であるが、一方の粒子の正荷電性を向上させ、他方の粒子の負荷電性を向上させるような2種以上の制御剤を併用してもよい。又、溶媒に分散した時、一方の粒子は何らの制御剤なしに、荷電性あるいは分散性が良好であるが、他方の粒子の荷電性あるいは分散性が不十分である場合には後者の粒子の荷電性、分散性を向上させるが、他方の粒子の荷電極性を変更したり、分散を悪化させたりしない、制御剤を使用しなければならぬ。

12

以上のべた通り、粒子と分散媒以外に添加物を使用したりあらかじめ粒子を処理することの目的は、粒子を決められた荷電極性に統一したり、必要な荷電極性に変更したり、ゼータ電位の大きさ（従つて電気泳動速度）をかえたり、粒子が凝集分離、沈降、浮上したりするのを防止し、決められた正及び負の荷電極性の状態で長期に渡つて安定な分散を果すためである。

有機溶媒中で粒子を正荷電しやすい制御剤としては、金属石けんと総称される脂肪酸、ナフテン酸、樹脂酸の2価ないし3価の金属塩が有効であることが知られている。すなわち、オレイン酸のコバルト、銅、鉛などの金属塩、リノール酸やリノレン酸のマンガン、コバルトなどの塩、ナフテン酸のカルシウム、カドミウム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、マグネシウム、銅、バリウム、鉛、クロムなどの金属塩、レジジン酸のマンガン、鉛などの金属塩がある。一方、有機溶媒中で粒子を負に荷電しやすい制御剤としては、ソジウムジオクサルスルフォサクシネートなどの陰イオン界面活性剤、レシチンなどの有機磷脂質類などが知られている。

異極性粒子の混合分散系は粒子が互に凝集し、分散の安定性が悪いと言われている。しかしながら、分散媒中の粒子濃度、それぞれの粒子の混合比、分散媒の粘度、分散剤などの添加物をうまく調整すれば十分くり返し使用に耐える分散系を製造できることが、発明者の多数の実験の結果明らかになつてゐる。一方、たとえ異極性粒子が凝集し、双極子を形成していても、双極子に使用する印加電界が、これらの凝集体を引き離すに十分な大きさであれば本発明の目的に利用できることも又明らかである。

本発明の表示あるいは記録装置に使用される着色材料粒子は、単に光学的特性の異なる2種の粒子のみで構成されるときは限らない。たとえば黄、青緑、赤の3種の粒子を混合分散し、黄と青緑の粒子が同一荷電極性で、赤が他の荷電極性の場合、一方の電極へは黄と青緑の粒子が電気泳動して緑色を示し、他方の電極は赤粒子が付着して赤色となり、赤と緑の異極性2粒子混合系とよく似た振舞を示す。同様に着色二粒子混合系にさらに白色ないし黒色粒子ないし着色粒子を添加して、混合色あるいは泳動表示色の明度、色調を任意に調整するこ

13

とができる。正、負の荷電を有する粒子以外に殆どゼータ電位がゼロに近い粒子、あるいは体質顔料と呼ばれるような分散媒中で透明性の粒子、なども適宜混合され明度、色調調整、分散系の安定性向上などに役立てられる。

本発明の表示装置に使用される分散系は高速、低速の可逆的用途にも、又は一時的記録あるいは永久記録の用途にも使用される。これらの用途に従つて分散系はそれぞれの目的に適するように調整することが好ましい。

発明者は、明度あるいは色調の異なる粒子を分散した多数の混合分散系について実験した結果、電界によつて陰極あるいは陽極に電気泳動付着したそれぞれの粒子は、通常は電界をとり除いてもそのまま電極に付着していた。すなわち、通常は粒子以外に特に何らの添加物なしに記憶性を有している。しかしながら強い振動を与えたり内部の液体をはげしく流動させると、付着した粒子は電極からはがれてしまい、まのままでは、永久記録という目的には不十分である。永久記録の目的には、樹脂その他の粘着剤を定着剤として添加した分散系、あるいは、樹脂その他、加熱軟化しうる物質を被覆した粒子あるいは一部分散媒に溶解される樹脂を被覆した粒子を使用して、画像形成後、溶媒を自然乾燥するか、絞り出したり吸引除去して、加熱、乾燥すればよい。加熱又は溶媒で軟化しうる樹脂を含む粒子では加熱するか、軟化させうる溶媒を適用していつたん樹脂を軟化させた後、電極上に熔融固化させればよい。定着用の樹脂は通常制御用樹脂と兼用される。又、先にのべた通り分散媒にアミノ油などの乾性油を使用し、あるいはこれにナフテン酸金属塩のような重合を促進する触媒(ドライヤ)を添加しておき、電気泳動により粒子を泳動させて画像形成して後、加熱その他の方法で重合を促進して固化定着してしまつてもよく、常温では固体の熱可塑性樹脂などを分散媒とし、電気泳動を行なう際のみ加熱軟化させ、粒子を泳動させて所望の明度、色調あるいは画像を形成して後、冷却固化すれば、完全な永久記録となり得る。勿論、加熱融解すればくり返し使用

できる。
永久記録に使用するのではなく、一時的な記憶を目的にするものでは先に述べた通り粘着剤は特に必要はない。表示を維持する環境が振動性が否

14

か又は逆電界が作用しても、記憶が保存される必要があるか否かなどの用途に従つて、分散媒に粘度の高いものを使用したり適当量の粘着物を添加したり、粒子あるいは電極を互に吸着しやすいように表面処理すればよい。電極表面が凹凸状あるいは多孔性の場合も記録あるいは記憶にきわめて有効である。場合によつては必要な明度あるいは色調を達成したり、画像を形成して後も電圧を印加しておけば記憶の保持はより確実である。

10 電気泳動粒子の被覆処理や分散媒に添加する粒子の荷電制御剤、湿潤分散剤、あるいは分散媒ないし分散媒の粘度調整剤及び定着剤などに使用される樹脂ないし樹脂状物としては、純あるいは変性フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン及びアルキドメラミン樹脂、純アルキド及び乾性油、不乾性油、ロジン、スチレン、シリコンなどで変成したアルキド樹脂、及びマレイン酸樹脂などのポリエステル樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコンゴム、樹脂、グリース、エポキシ樹脂、ポリウレタンならびにポリイソシアネート類、メタアクリル酸メチル重合体などのアクリル系樹脂、ポリスチロール、ポリアミド、ウエルサミド、フッ素樹脂、ニトロセルロース、エチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテル系樹脂、ポリカーボネート、キシレン樹脂、塩化ゴム、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩ビ酢ビ共重合体、塩化ビニリデン樹脂、ビニルアセタール系樹脂、ケトンアルデヒド樹脂、ブタジエン重合体、スチレンブタジエン共重合体、ブタジエンアクリロニトリル共重合体、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ロジンあるいは水素添加ロジン、エステルゴム、ダンマル、シエラック、クマロン、コーパル、硬化乾性油、クマロニンデン樹脂、ポリビニルアルコール、アラビアゴム、ゼラチン、デキストリン、ケイ酸ソーダ、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロースなどがある。

第1図に示された様に、表示装置全面に渡つて任意の明度、彩度あるいは色相に調節して使用する変調板をくり返し使用する場合についてのべる。変調板を印加電圧によつて希望する反射特性にしたい場合、印加する電圧の大きさ、電圧印加時間印加する電圧の極性などをかえることにより、連

15

統的に反射特性を変化せうから、望みの所で電圧を切れば反射特性はほぼその状態で保持される。たとえば電気泳動によつて陰極に泳動する白色粒子と陽極に泳動する青色粒子の混合分散系では、電圧を何ら印加しない時には、明るい青色をしている。そこで見てある方向の電極を陰極とする様に電圧を印加するとますます明るい青色になり、さらに電圧を印加しつづけると白色粒子が青色粒子を十分いんべいするだけの量がこの分散系に添加されてあれば、ついには全面白色となる。今度は逆に見てある方向の電極を陽極とするように電圧を印加すれば、白色から明るい青色になり、元の均一分散混合系の混合色を経てついには青色粒子個有の青色にまで変化する。以上のようにして明度、彩度、色相などをはじめの混合色から変化させた後に元の均一分散混合系の混合色にもどすには、上にのべた様に、はじめに印加したのとは逆の方向に適当な時間直流電圧を印加すればよい。一方第1図において、透明電極に色フィルタをかぶせて白色光で照明すれば、白黒分散系でもその色の明るさを変化せうし、フィルタを使用せず照明光源に色光を使用しても同様である。第1図の光源8は、白色光は勿論適宜任意のスペクトルの色光が使用されることは勿論である。第2図は第1図とはちがつて紙、プラスチックフィルム、ガラスなどの透明、不透明あるいは着色基板11及び12の間に、光学的特性が異なり、かつ荷電符号の異なる粒子が分散された混合分散系13の層がスペーサ14を隔ててはさまれている。基板11及び12の少くとも一方は透明なものが使用される。基板11、分散系13、基板12を横切つて、文字数字あるいは画像など任意の形状に電界が印加されると第1図でのべたと同様、電界の印加された文字、数字あるいは画像状に分散系13中の粒子が電気泳動する結果基板11あるいは12の透明な側からみると、その領域は、反射特性が変化している。電界がまったく印加されなかつたか、又はわずかしき印加されなかつた領域においては、分散系は、元通りの混合色を示すから、電界の印加された領域あるいはその強さはた

文字、数字あるいは画像状に分散系中に電界を印加するための1例を第3図に示す。

光学的特性が異なり、かつ電界によつて互に逆方

16

向に泳動する2種以上の粒子が分散された分散系23がセロファン、セルローズアセテートあるいはポリエステルなどの透明フィルム21と紙、ガラス、プラスチック、金属板などの基板22との間に挿入され、電極24上にのせられている。文字、数字あるいは画像状に凸部を有する電極25を透明フィルム21に接して、電極25と電極25の間にスイッチ26を亘て電源27より電圧を印加できるようになつてゐる。今スイッチ26を閉じ電極25を陰極あるいは陽極とする電圧を印加すると、電極25の凸部に対応する分散系層中に強い電界が生じて中に分散している粒子は互に逆方向に移動する。スイッチ26を切り、電極25をフィルム21からはなせば、フィルム21を通してみると電極25の模様と一致して他の部分と、明度、色相あるいは彩度の変化した模様が観察される。表示された模様を消去するには、たとえば電極25の代りに、全面に渡つてフィルム21と均一に接する電極25'(図には描かれていない)と電極24の間に適当な大きさと極性の直流電圧を印加すればよい。

このようにして描かれた模様は背景が均一混合分散系の明度あるいは色調をしたものであるから画像部と非画像部においてコントラストの強いあるいは色調差のはなはだしい模様を形成するには、あらかじめ分散系の混合色を白、黒又は一方の粒子の色調に近い色になるように粒子の配合を達成しておくことが好ましい。勿論他方の粒子は電界が印加された時、相手を十分いんべいするだけの量は添加されていなければならないことは云うまでもない。このように配合された分散系によつてコントラストの強いあるいは色調差のはなはだしい識別しやすい画像を形成することができる。

第4図は濃淡あるいは色調を有する複雑な画像を表示あるいは記録するための1例を示したものである。第2図例と同様のシート中の分散系33に対して、画像模様に対応して方向及び大きさの異なつた電界が同時に印加できるようになつてゐる。すなわち、電極34~35はそれぞれ分離しているか又は電氣的に分離された状態で絶縁性基板(図には示していない)上に設けられている。ここに使用されるような、電極が画像模様に応じて分離された状態で絶縁性基板上に設けられた画像電極は、たとえば蒸着、メッキ、印刷などによつ

17

て作成されうる。第4図においては電極34は電極32に対して陰極、電極35、36は電極32に対して陽極になるように直流電源37、38により電圧が印加され、電極35は電極36より電位が高くなるようになっている。このような電界模様を同時にある時間印加すると分散系33中、黒丸で示した負荷電粒子は電極35、36の下方のフィルム31の分散系側表面b及びcに電気泳動し、白丸で示した正荷電粒子は電極34の下方dに電気泳動する。實際上電界の印加されなかつたaの領域は粒子の電気泳動は起こらず混合色を示す。画像電極をとり除いてフィルム31を通して分散系をみるともし粒子が互に白と黒の混合系なら画像模様に対応した濃淡の白黒像が観察され粒子が互に色粒子であれば画像模様に対応した色調のカラー像がそれぞれの色調の色粒子とこれらの混合色によつて形成されている。電極32も透明であれば電極32を通してみると明度あるいは色調の反転した像がみられる。電極34～36が分離可能なものであれば、電圧の印加は同時に行なう必要はなく適当な極性、大きさ、印加時間でつぎつぎに電圧を印加すれば良いことはいうまでもない。

第3図第4図においては、ボタンを形成するのに模様状に凸部を有する電極25、34～36によつて模様状に電界を印加することを例にのべたが、模様状に電界を印加するには、何らこれに制限される訳ではない。たとえば電子ビームやイオンビームα粒子などの荷電粒子線を模様状に照射して、フィルム21、31上に形成された静電潜像によるフィールドを利用してよいことは言うまでもない。いずれにしても、画像を形成するには、フィルム21、31は完全に導電性のものは不都合であり、絶縁性あるいは半導電性のものが使用される。とにかく、表示或は記録用シートに外部から電界が印加されたり、電荷が付与されたとき、有効な電界が分散系層内にかかるようにフィルム21、31、基板22、32、分散系23、33の材質が選択されればよい。この場合では、基板22、32は導電性のものが好ましいことは言うまでもない。

第5図例の第3図例との相違は、フィルム21が除かれている点にある。なお第3図例と同一符号で示すものは同一構成部材を示す。この場合分

18

散系23の分散媒としては、常温で粘度の高い流動体で望ましくは容易に硬化できるもの、あるいは加熱したり溶媒によつて軟化させうるが常温では固体の物質などが使用され幾分重合の進んだ乾性油や熱可塑性樹脂、天然ロウ類、合成ワックス類などをそのままあるいは適度に溶剤を含ませて軟化させたものが適する。固相中の微粒子は勿論、軟化状態の分散媒中に分散しこれを硬化させた状態で存在する。分散されている粒子が常温で十分電気泳動する程度の粘度の分散媒では電界の印加は第3図例と同様に扱えばよい。常温で固体の分散媒の場合には、電界を印加する前に加熱あるいは溶剤で軟化させて使用する。加熱によつて軟化するものでは、電極25を適度に加熱しておき、電極25と接した部分のみ軟化させてもよい。又、電極25よりの通電により、発熱して、軟化する分散媒も有用である。いずれにしても第5図に示された場合には第3図と異なつて、フィルム21がなく、電極は直接分散系と接するから、分散系溶媒あるいは泳動した粒子が極度に電極に付着するのはさけなければならない。この目的のためには、分散媒が親油性あるいは親水性の場合には、電極表面を親水性あるいは親油性物質でコートしたり変性処理することが望ましい。電極25を分散系と接触させずに、わずかのギャップをあけて、電極に高電圧を印加し、ギャップ間の空気放電によつて、直接分散系層中に強い電界を印加したり、放電によつて発生したイオンを分散系層表面に付着させることによつて形成した静電潜像によるフィールドを利用するいわゆる無圧印刷の場合には電極が汚れる不安は解消する。

荷電粒子線により静電潜像を形成するものではないつた潜像を形成した後に、分散媒を軟化させてもよい。記録あるいは表示を消去する方法は第3図においてのべたのと同様である。常温で固体の分散媒を使用するときは、信号の書き込みあるいは消去のときのみ分散媒を軟化させ、スムーズに粒子が電気泳動を行なえるように注意すればよい。いずれにしても、分散系に直接荷電粒子を照射する場合には分散系の時定数は粒子が十分泳動分離するだけの長さが必要である。

第1図の変形として、一方あるいは両方の電極を線又は点などのマトリックス状あるいはセグメント状に構成し、これらの線又は点を組合せて、

19

文字、数字、画像など必要な形状を構成し、それらの電極に同時に電圧を印加するか又は走査によつて各点又は線に時分割に電圧を印加することによつて静止画像あるいは動画像を表示することもできる。ちがつた画像をつぎつぎに表示するには、先に表示した明度、色相、彩度などを必要時間保持して後、同時あるいは時分割で適当な極性の消去パルスが印加される。

第6図には一例として分散系層がX-Yマトリックス電極にはさまれた様子を示す。図にはセルの構成はごく単純に示されているにすぎないが、たとえばガラスあるいはプラスチックなどの絶縁性基板上に適当な幅をもつた電極を平行に多数設けた電極を2枚用意する。少くとも一方の基板ならびに電極は透明なものが用いられる。これら2枚の電極の間に適当な厚みで分散系層を挿入し、サンドイッチセルを構成する。分散系層をはさむ平行線電極は互に直交するように配置され、一方を垂直軸電極、他方を水平軸電極とする。電極の密度としては、用途によるが、時には1mm当り数10本設けられることもある。水平、垂直それぞれの入力を切換装置を通して、各軸の指示された線電極に導けばその両線電極の交点に当る分散系層領域に電圧を印加することができ、電圧を印加する電極をつぎつぎに切換えてゆけば交点を走査することができる。これらの絵素により複雑な形状、濃淡を有する模様を構成表示することができる。

第7図は特に数字を表示するために、一方の電極を図に示すように41~47までの7つのセグメントに分け、各々のセグメント電極に独立に電圧が印加できるようになった数字表示板の1例である。セグメント電極が不透明の場合は、セグメント電極と均一面状透明電極(図には示されていない)の間に分散系がはさまれる。入力信号をもとに、必要なセグメントの組合せを選択駆動する回路を径て、セグメントの組に電圧を印加し0~9までの数字を選択表示することができる。1けた以上の数字を表示するには、このような数字表示板をいくつか並べればよい。以上の電極構造はほんの1例にすぎない。目的に応じてその他種々の電極構造を使用できることはいうまでもない。

本発明の表示あるいは記録装置の応答速度は、分散媒の誘電率、粘度、それぞれの極性粒子のゼ

20

ータ電位、粒子に作用する電界強度などで決まる粒子の電気泳動速度は勿論のこと、粒子のいんべい力、粒子濃度、混合比、粒子の電極などとの親和性、粒子及び分散媒の電気抵抗、分散系の厚みなどによつて決まる。特に粒子の電気抵抗が高く、電極に付着した粒子層の抵抗が分散媒の抵抗にくらべて高くなると、セルに印加された電圧の多くが粒子層にかかり、分散媒中の粒子を電気泳動すべき電界が弱まる。又、逆転電場をかけて、粒子を電極からはなす際粒子に作用する電界を弱めて応答を遅らせる。しかし一方粒子の電気抵抗が低すぎたりして、電極と電荷と授受しやすい状態にあり、電極と接して異極性粒子になり、分散系中においても尚、異極性のまま存在するようでは好ましくないで、このような場合には電極あるいは粒子に適当な絶縁物をコートしなければならない。

一方、粒子と電極との親和性あるいは接着性が高く、粒子が電極に強く吸着しやすいものは、くり返し高速表示する目的には障害になる。粒子の形状、材質、表面、電極の材質、表面、あるいは分散媒は、粒子の電極への吸着が弱くなる様に選択ないし処理されることが、高速くり返し表示の目的には適している。明度、色調などの変調あるいは表示などに要する電力は応答性とも関係し、分散媒の抵抗が高く応答の早い分散系は低電力で変調が可能である。

本発明の表示あるいは記録装置に画像を表示する場合の解像力は、分散されている粒子の大きさ、絶縁層の横方向抵抗及び厚み、分散媒の抵抗ならびに分散系層の厚みなどに依存する。粒子が微細で絶縁層、分散系層の厚みが薄く、両者の抵抗が高い程高解像力の画像が得られる。X-Yマトリックス電極にはさむ場合は、勿論電極密度の高いことが望ましい。

分散媒への粒子の添加量あるいは分散系層の厚みなどは粒子のいんべい力をはじめ用途によつて大いに異なってくるが、多くの顔料ではいんべい力の値が知られているから、これが参考になる。たとえば二酸化チタンのいんべい力は1g当り約130cm、アセチレンブラックでは約25400cmであるから、130cmの表示板を十分な黒又は白に変調するには、二酸化チタンとアセチレンブラックは各々1g及び5mgが最低量必要であると

21

ということになる。従つて分散系の厚みを1mmに選ばねばなら13mlの分散媒にこれら各々の着色材を添加すればよいということになる。

本発明の表示あるいは記録装置において使用する直流電圧とは一定の直流電圧は勿論のこと、時間的に変化する直流電圧、任意の波形あるいは周期のパルス電圧などの総称である。又、交流電圧に直流電圧が重じようしたような非対称交流電圧であつても、本発明の先に述べた原理上使用できることはいうまでもない。又、電極と分散系の間に整流層が設けられてあれば、セルには交流電圧を印加しても、明度、色調の変調あるいは画像形成を果たせることは又明らかである。

以上の説明において理解を容易にするためにくり返し使用した明度、色相、彩度という言葉は、色に関する心理量といわれているものである。

明度とは物理量で表現すれば、光学的反射率に対応する。一方、色相、彩度とは、分光反射率に対応する。単なる明度の変化とは、分光スペクトル分布は変化しないが、その絶対値が変化してることであり、色相の変化とは、分光スペクトル分布が変化していることであり、彩度の変化とは、ある分光スペクトル分布の色光中に、どれだけ白色成分がまじっているかを意味するものである。従つて明度、色相、彩度という表現は、光学的反射特性という概念に含まれるものである。一方、明度、色調、彩度とはあくまで肉眼を対称としたものであり、通常光とは狭義には可視光のみを意味するが本発明ではその本質から明らかな通り、何ら、肉眼あるいは可視光に制限されるものではない。本発明における光学的反射特性とは明度、色相、彩度は当然として、可視光以外の電磁波の反射特性をも総称するものである。照明光に可視光以外の電磁波を使用し、異極性粒子群のその電磁波に対する反射特性が異なれば、その電磁波に感度を有する検知器では、電気泳動の結果を検知することは容易だからである。

実施例 1

二酸化チタン微粉末(石原産業K.K製R-680、ルチル型構造、粒径0.15~0.3 μ 、TiO₂ 96%、主要処理剤Al)10gと、黒色樹脂トナー(英国ランクゼロックス社製Type-10)20gをイソプロピルアルコール(半井化学薬品K.K製、試薬特級)100mlに添加し、

22

ボールミルでよく混和して灰色ペーストを作成した。酸化スズの透明導電被膜の設けられたガラス基板(岩城硝子K.K製、ECガラス、以下の実施例においてもこの透明導電性ガラスをECガラスと略す。)を2枚用意し、導電膜を向き合せてこの間に同上灰色ペーストを挿入した。ペーストの厚みは25 μ になるように電極の周辺に25 μ 厚のポリエステルフィルムをスペーサーとして挿入してある。白色光の下でECガラスを通してみると、このペースト層は不透明であり、いずれの側からみても灰色であつた。同上サンドイッチセルの一方の導電膜を陽極にし、他方の導電膜を陰極として25Vの直流電圧を印加すると、ただちに両極の明度が顕著に変化し陽極が黒色に陰極が白色にかわつた。これより、二酸化チタンが正荷電性、黒色樹脂トナーが負荷電性であることが認められた。スイッチを切換えて印加電圧の極性を反転させると黒色側が次第に灰色になり、ついで白色にかわつた。同様にはじめ白色であつた側が黒色に変化し、いずれの電極側からみても明度において顕著な変化が観察された。再び極性を反転して短時間電圧を印加して分散系を灰色にもどした。この灰色の系に今度は60Hz 20Vの交流電圧をダイオードを通して印加し、分散系層に半波整流した電圧をかけたが、一定の直流電圧を印加した時と同様、陽極が黒色、陰極が白色にすみやかに変化した。上記サンドイッチセルは電圧によつて明度を可変にする変調板として有用である。明度を適当な光学的反射濃度の所にセットするためには、25V以下の直流電圧を印加してゆつくりと明度を変化させ、適当な明るさになつた所でスイッチを切るか、あるいは急速に明度をかえる必要がある場合には25V以上の電圧を規定のパルス幅で印加すればよい。こうすることによつて、非常に広範囲に渡つて明度を連続的に変化させ、あるいは規定の明度に保持することができた。

実施例 2

酸化亜鉛微粉末(関東化学K.K製、試薬特級)20gとシアニングリーンB(大日本インキ化学工業製フタロシアニン系緑色有機顔料)5gをそれぞれ50mlのアマニ油に添加し、ボールミルで十分に混合した。かくして得られた白色及び濃緑色のペーストを加え合せて、再びボールミルで十分に混合し、明るい緑色のペーストを得た。100

23

μのポリエステルフィルムをスペーサーとして挿入し、実施例1と同様2枚のECガラスの間に同上ペーストをはさんで、100μ厚の緑色混合分散系層に150Vの直流電圧を数秒印加した。陽極は明るい緑色からより深い色調の緑色に変化し、5陰極はより白っぽく変化した。この混合分散系は、緑色の明るさを電圧によつてコントロールできる表示装置として使用できる。

実施例 3

酸化亜鉛微粉末(実施例2と同じ)20gを金10含有量8%のナフテン酸コバルト0.1gを溶解したトリクロロトリフルオロエタン(ダイキン工業K.K製ダイフロンS3)50ml中に超音波を使用して分散した。シアニンダリールB(実施例2と同じ)5gをアマニ油100ml中にボールミ15ルで均一に分散した緑色ペーストに上記白色分散系を添加して再びボールミルで均一に混合し、緑色ペーストを得た。2枚のECガラスの電極面にそれぞれセロテープ(ニチバンK.K製 セロハンテープ)をはりつけ、一方のセロテープ面の上に20上記緑色ペーストを少量たらし、もう一方のセロテープ面でゆるくおさえた。300Vの直流電圧を数秒印加すると、実施例2と同様、陽極がより暗い緑色に変化し、陰極が白色に変化した。印加電圧を反転すると陽極が緑色、陰極が白色にかわ25つた。

実施例 4

市販の赤色油絵具(ホルベイン工業K.K製クリムゾンレーキ、色材:アリザリンレーキ顔料)1gと黄色油絵具(ホルベイン工業K.K製クロ30ムエロー、色材:クロム酸鉛顔料)6gを80mlの四塩化炭素に十分溶解した混合分散系をアルミ箔を一方の電極とし、ECガラス電極との間に100μのポリエステルフィルムをスペーサとし35て挿入し、100μの液層厚になるようにはさんだ。ECガラスを通してみると、この混合分散系はカン色の混合色を示した。ECガラス電極を陽極とし、アルミ箔を陰極として300Vの直流電圧を印加すると赤色にかわつた。印加電圧を逆転して観察しているECガラス電極側を陰極とする40と今度は黄色にかわつた。この分散系は電圧によつて黄色から赤色まで色調を可変にする表示装置に用いるのに有用であつた。

実施例 5

24

ハンザエローG(関東化学製アゾ系黄色有機顔料)10gネオゾールレッド2BY(大日インキ化学工業K.K製 ウオツチングレッドBa塩)5gシアニングリーンB(大日本インキ化学工業K.K製 フタロシアニングリーン)5gを200mlのオリーブ油(半井化学薬品K.K製)に添加し、ボールミルで十分混合しておう土色のペーストを得た。一方の電極をアルミ板としてこの上に中央をくり抜いた25μのポリエステルフィルムをかぶせ、中央に少量の上記ペーストをのせ、上からECガラスの電極面を押し当てて分散系層を25μとした。ECガラスを陽極として100Vの直流電圧を約1秒間印加すると色調が緑色にかわつた。電圧を反転してECガラスを陰極とすると緑色から赤色に変化した。約50Vの直流電圧を印加すれば赤から緑又は緑から赤へゆつくりと色調を変化させることができた。望みの色調の所で印加電圧を切れば、その色調のまま保持することが出来る。この混合分散系は、赤から緑の色範囲に渡つて色調を変化しうる色変調板として有用である。

実施例 6

ヘリオゲンブルーLBGT(ドイツBASF社製フタロシアニンブルー)10g、ハンザエローG(実施例5と同じ)15gをオリーブ油200mlに添加しボールミルで十分に混合して緑色のペーストを得た。実施例1と同様、2枚のECガラスの間に25μのスペーサを入れ、同上緑色ペーストを電極間に25μ厚に保つた。100Vの直流電圧を約2秒印加すると、陽極が黄色、陰極が青色に変化した。この混合分散系は、電圧によつて色調を、青-緑-黄の範囲に渡つて変化するのに有用であつた。

実施例 7

酸化亜鉛微粉末(実施例2と同じ)100gをスチレンブタジエン共重合体(日本合成ゴムK.K製、品種JSR-0060S比重1.01、乳化剤:ロジン酸・脂肪酸混合セソケン)20gを溶解したトルエン200ml中に添加し、ボールミルで十分に混合して均一な白色ペーストを得た。上記ペーストの50gを50mlの四塩化炭素に添加して超音波を照射して均一に溶解分散して得た酸化亜鉛粒子分散系をA液とする。A液は電気泳動の結果、白色物は陽極に付着し、粒子は負のゼ

25

一タ電位であることがわかった。一方、オイルダ
ック(英国アチソン社製コロイダルグラフアイト、
粒径約0.5 μ 、媒体:鉱物油、グラフアイト含有
率10%)5gを金属含有率8%のナフテン酸ニ
ッケル0.2gを溶解したトリクロロトリフルオロ
エタン(ダイキン工業K.K製ダイフロンS3) 5
80mlに添加、攪拌し、グラフアイト粒子の均一
な黒色分散系を作成した。この分散系をB液とす
る。B液は電気泳動の結果黒鉛粒子が陰極に付着
し、陽荷電性であることがわかった。A液中にB 10
液を徐々に添加攪拌して、コダック社製ペーパグ
レースケールとみくらべて光学的反射濃度が約
0.5位の灰色分散系になるように両者を混合し
た。スベータを入れて液層が50 μ になるように
して上記混合分散系を2枚のECガラス電極間に 15
はさみ、100Vの直流電圧を印加すると陽極か
らみて白色、陰極からみて黒色にかわった。電圧
を逆転しても電極に付着した粒子ははずれにくか
った。この分散系では、スチレンブタジエン共重
合体が荷電制御剤ならびに定着剤として働かし、 20
達成された所望の明度に固定表示するのに有用で
あった。

実施例 8

二酸化チタン微粉末(実施例1と同じ)15g
と黒色樹脂トナー(実施例1と同じ)15gをオ 25
リーブ油200ml中に添加してボールミルで十分
混合して均一な灰色ペーストを得た。100 μ の
スベータを用いて上記灰色ペーストを2枚のEC
ガラス電極ではさみ、250Vの直流電圧を約1
秒間印加すると陰極は白色、陽極は黒色に変化し 30
た。又、電源とセルとの間に入れてあった電流計
と記録計は電気泳動中流れた平均電流が1cm当り
約 4×10^{-9} Aであることを示した。このこと
より、灰色から白色あるいは黒色に明度を変化さ
せるのに明度変調板の1cm当りはば1 μ Wの電力 35
を約1秒間消費するにすぎないことがわかる。こ
のことは、10 m^2 の壁の明るさを約0.1Wの低電
力で1秒間にかえられることに相当し、極めて効
率のよい表示装置といえる。250V以下の電圧
を印加すればゆつくりと明るさを変化させること 40
ができ、適当な明るさのところまで電圧を切れば明
るさは、そのまま保持された。

従来、ガス放電、固体発光などを利用した表示
装置は広く用いられ、又種々提案されているが、

26

分散系液体を可逆的表示装置に利用する試みは行
なわれていない。

本発明は明度、色相、彩度などが異なり、かつ荷
電極性の異なる多粒子分散系を使用し分散系自体の
光学的特性の外見上の変化を表示あるいは記録に
利用するところに特徴を有している。従来色及び
極性の異なる混合粒子分散系を静電潜像の現像に利
用したり印刷に利用するものは知られているが、
いずれも、印刷を主とするもので、本発明のよう
に分散系の外見的变化を可逆的表示あるいは記録
装置に利用するという試みは従来全く行なわれて
いない。本発明において有用に利用される分散系
のこのような外見的变化は分散系中に混在してい
る粒子に対して強制的にその空間的分布状態を変
化せしめることによつて達成され、1群の粒子が
他の粒子を完全にか又は部分的にいんべいするこ
とによつて引き起こされる。一方の荷電極性の粒
子群で他方の荷電極性の粒子群をいんべいするこ
うな効果は、本発明によつてはじめて有効に利用
され、本発明の表示あるいは記録装置の本質をな
すものである。分散系中のこのような現象を利用
することによつて、はじめて数々の有用な効果広
範囲の応用が可能となつた。

すなわち、本発明は、非常に効率のよい物質の
移動法として知られる電気泳動現象を利用して
いるため、明度、色相、彩度などをきわめて容易に
低電力で可変にできる変調板として有用なことが
明らかになつた。

第2に明度、色相、彩度などを可変にできる本
発明の表示あるいは記録装置に使用する材質は、
印刷インキ、塗料、絵具、染色などに広く利用さ
れているものが、有効に利用できるため、変調板
の製造はきわめて安価であり、かつ変調の主体と
なる分散系が流動体であるため、大面積のものの
作成や、複雑な形状物の作成が容易であり、わず
かの電力で広い範囲に渡つて、明度、色相、彩度
などを可変にできるため、装飾品は勿論、壁、天
井など大面積の変調板として極めて有用なものとな
り得る。

第3に、変調板あるいは画像形成体として耐光
性耐熱性などに優れた顔料などの着色材が有用に
利用できるため、退色、変色ということがなく、
表示、記録の保存性、安定性が高い、という特徴
を有する。

第4に本発明のさらに重要な特徴は使用する分散系の分散媒として、硬化ないし軟化させうる物質を使用する点にある。常温で流動体であつても表示後ただちに硬化させうる分散媒又は常温では固体であるが、電気泳動を行なう際のみ軟化させうる分散媒を使用すれば表示した明度、色相、彩度あるいは、電界像、電荷像を永久に強固に固定してしまふことが可能であり、極めて保存性のすぐれた記録を行なうことができる所に特徴を有する。

第5に本発明の他の重要な利点は表示された明度、色相、彩度あるいは画像が、自己保持性(蓄積性)を有することである。電圧の印加されている間のみ発光ないし変調されているたいいての従来の表示装置と異なつて、本発明において形成された画像は電界をとり除いてもそのまま保持されるという記憶性を有し、記憶を保持するにあたり全く電力を消耗しないという重大な特徴を有している。本発明に固有のこの記憶性は画像蓄積素子、記憶素子、レーダスクリーンなどに極めて有用で

第6に本発明の異極性多粒子分散系をマトリックス状ないし、セグメント状などに分割された電極にはさんで使用することにより、文字、数字あるいは複雑な画像を構成表示することができ、さらに、つぎつぎに違つた画像を静止像あるいは、動画像として表示できる点は、大面積の表示装置の作成が容易であることと併せて、本発明の表示装置の重要な特徴であり、看板、広告、計器板、文字板、テレビジョンなど極めて多目的に利用されう。

第7に荷電粒子線による潜像の電界を利用すれば、たとえば、タイプフェイスなどの空気中でのガス放電イオンを利用した高速無圧印刷用シートとして有用であり、電子ビーム走査による潜像を利用すれば従来のテレビジョンのけい光膜に置き代つて明るい所で見るとに適したテレビジョンとな

りうる。

第8に電荷あるいは電界の極性、大きさ、などを変えて、模様状に分散系に電界を作用させることにより、濃淡は勿論、色調を有する白黒あるいはカラーの画像を表示あるいは記録することができることも本発明の表示あるいは記録装置ないしシートの重要な特徴である。

第9に、油や可塑剤などの不揮発性で高絶縁性の液状物中に異極性粒子を分散したペーストを電気機器や部品などに単にぬりつけたり、スプレーで吹きつけるだけで被塗布物表面上での電界の分布状態や強弱が明度あるいは色変化として簡単に見分けられることも本発明の重要な特徴であり、このペーストは検査、測定などの手段として極めて有用である。

第10に分散媒として空気などのガス体を使用し、まさつ帯電で互に異極性になる粒子の混合物を使用することもできるが、通常はガス媒体中では微粒子は、凝集して大きくなり易く微細均一な状態で分散させ難い。又粉末状態では電極にはさんだりする際に粉がとび散つたりして取扱いに不便であることや、分散媒自体を硬化させて画像を強固に定着するということができない、などの理由で分散媒は液体であることが数々の利用を有する。

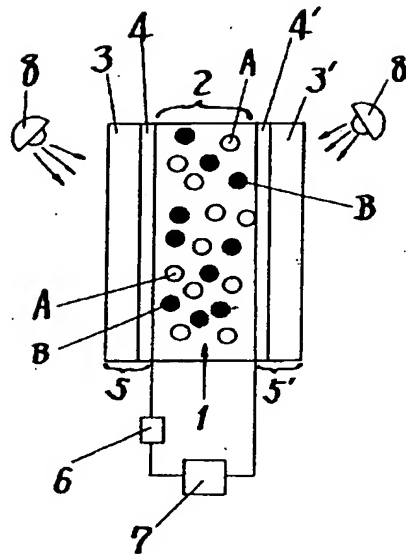
⑦特許請求の範囲

1 電界によつて互に逆方向に泳動する粒子を含む混合多粒子分散系に、該分散系層面に垂直な方向に電界を作用させることにより、ある粒子を光学的にいんべいして分散系の光学的反射特性を変化せしめるように構成したことを特徴とする表示あるいは記録装置。

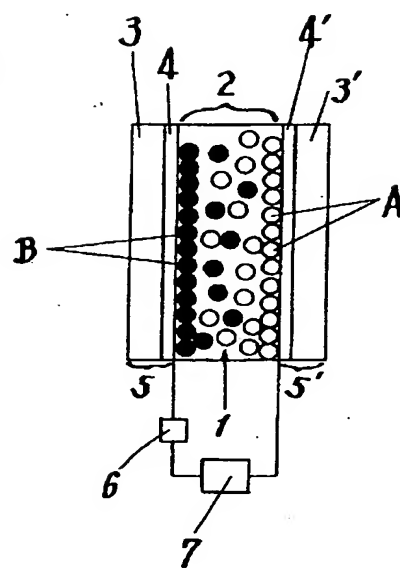
⑧引用文献

特 公 昭41-2423

第1図 a

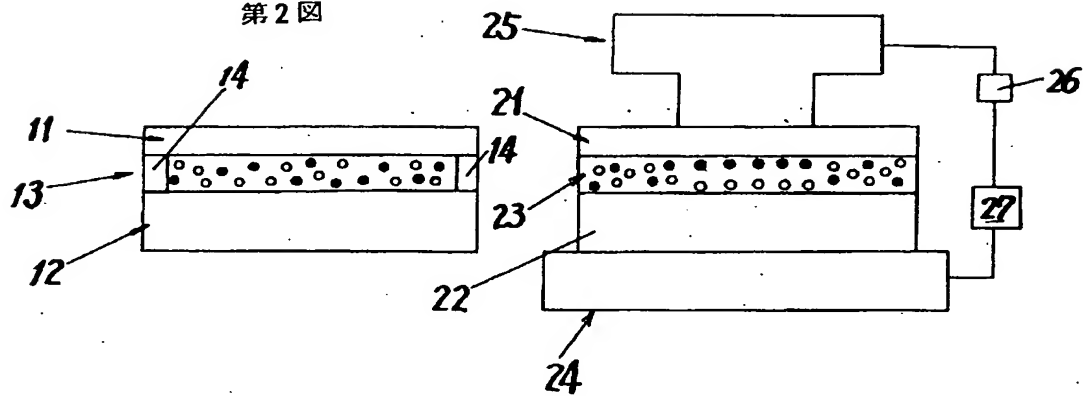


第1図 b

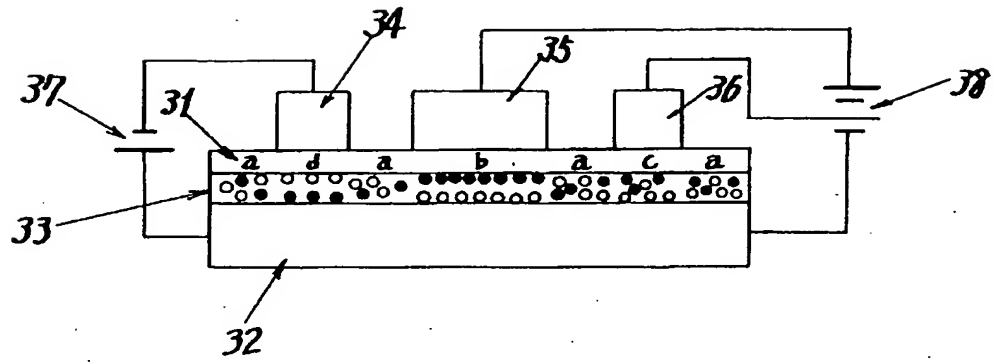


第3図

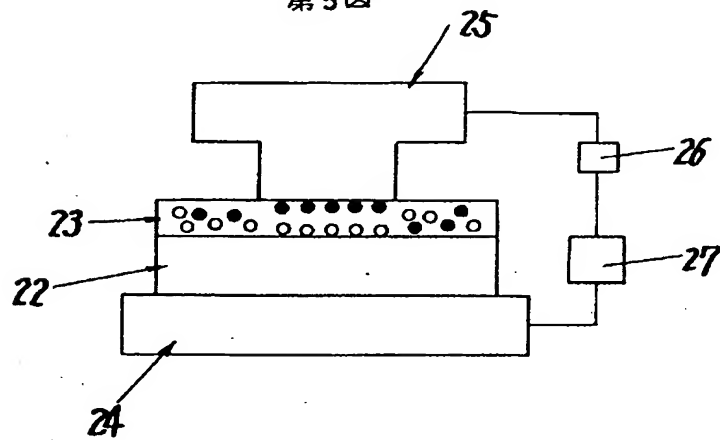
第2図



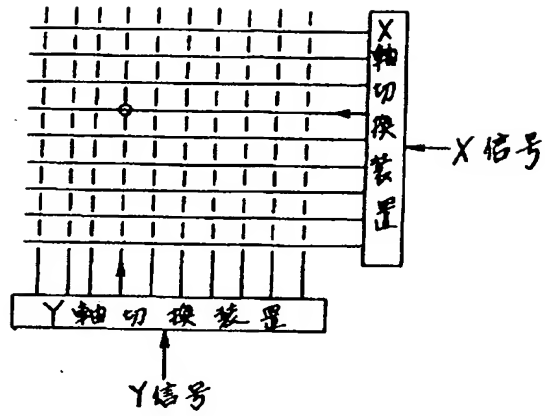
第4図



第5図



第6図



第7図

